Ueber

einige Salze und Verwandlungen

der

Monochloressigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Præsidium

von

Dr. Adolf Strecker,

o. ö. Prof. der Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Hugo Bertsch

aus Monrepos bei Ludwigsburg.

Tübingen, 1870.

Druck von Heinrich Laupp.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Strecker ausgeführt, und drücke ich hiemit demselben für seine freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Der Verfasser.

Ueber einige Salze und Verwandlungen der Monochloressigsäure.

R. Hoffmann[1]) hat sich bis jetzt allein mit den Salzen der Monochloressigsäure beschäftigt, jedoch nur das Ammoniak-, Kali-, Baryt- und Silbersalz beschrieben.

Von Herrn Professor Strecker auf diese Lücke aufmerksam gemacht, versuchte ich dieselbe auszufüllen, und theile nun im Nachstehenden die Resultate meiner Arbeiten mit.

Die Schwierigkeit bei der Darstellung dieser Salze besteht hauptsächlich darin, dass sie sich schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur zersetzen in Chlormetall und Glycolsäure unter Aufnahme von Wasser, z. B.

$$\underset{\text{Monochloressigsaures Kali}}{C_2H_2ClO_2K} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} =$$

$$\underset{\text{Glycolsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{KCl}$$

Ganz besonders leicht ist diess bei den Alkalisalzen der Fall, überhaupt bei solchen, welche mit viel Wasser krystallisiren.

Weit beständiger dagegen fand ich die monochlor-

---

1) Suppl.-Bd. zu L. Gmelin's Handbuch der Chemie p. 346.

essigsauren Salze der Erdalkalimetalle, das Magnesiasalz ausgenommen, und werde diese zuerst beschreiben.

Monochloressigsaurer Kalk

$$2\ C_2H_2ClO_2Ca + H_2O$$

entsteht durch Lösen von kohlensaurem Kalk in Monochloressigsäure. Beim Verdunsten der Flüssigkeit in gelinder Wärme krystallisirt er in farblosen Blättchen, welche $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten.

Um den Kalkgehalt zu bestimmen, wurden 0,509 Gr. bei 100^0 getrockneten Salzes in Wasser gelöst und der Kalk mit Schwefelsäure und Weingeist ausgefällt. Nach dem Glühen fand ich 0,305 Gr. schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,089 Gr. Calcium = 17,4 $^0/_0$.

Für reines wasserfreies Salz sind 17,6 $^0/_0$ berechnet.

Es ist in Wasser leicht löslich, dabei aber doch ein ziemlich beständiges Salz.

Monochloressigsaurer Baryt

$$2\ C_2H_2ClO_2Ba + H_2O.$$

Durch Auflösen von Barythydrat in Monochloressigsäure und langsames Verdunsten der Flüssigkeit erhält man dieses Salz in sechsseitigen rhombischen Tafeln mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Um dieses zu bestimmen, wurden 1,434 Gr. lufttrockenen Salzes bei 100^0 mehrere Stunden getrocknet, wodurch ein Gewichtsverlust von 0,074 Gr. = 5,1 $^0/_0$ entstand.

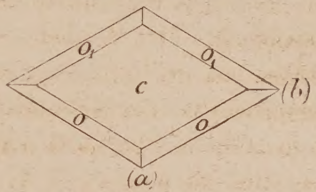
Theoretisch entsprechen 5,5 $^0/_0$ einem $^1/_2$ Mol. Wasser.

Der Barytgehalt des Salzes wurde in 1,36 Gr. wasserfreier Substanz ermittelt. Durch Auflösen derselben und

Fällen mit Schwefelsäure ergaben sich 1,011 Gr. schwefelsauren Baryt's, welcher 0,594 Gr. Barium enthält.

Diess entspricht 43,6 %. Nach obiger Formel sind für wasserfreies Salz 42,2 % berechnet.

Die Krystalle dieser Substanz gehören ins monoklinische System. Rhombische nach c tafelförmige Krystalle tragen am Rande Facetten O, O_1, deren Gesammtheit man als Flächen des monoklinischen Octoids ansehen kann.

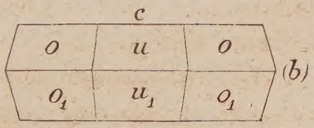


Die vorderen O } machen mit c { 101° 50′
Die hinteren O_1 } machen mit c { 100° 38′;

der Winkel zwischen O und O_1 über c gemessen beträgt 22° 53′. — Die Abweichung von einem rhombischen Octoide ist somit nicht beträchtlich.

Längs der Schiefendfläche c findet ausgezeichnete Spaltbarkeit statt; die Krystalle selber sind aber wachsartig weich, was die Fixirung am Goniometer erschwert. Eine Berechnung der Achsen aus den obigen nicht sehr zuverlässigen Winkelelementen dürfte vor der Hand die Mühe nicht lohnen.

Ausser den Flächen C, O, O_1 kommen noch zwei Flächen U, U_1 einzeln oder zusammen vor, welche der grösseren horizontalen Diagonale der rhombischen Plättchen parallel sind und ohngefähr die Symbole



$$8a : \infty b : \pm 9c$$

haben könnten. Durch diese Flächen sieht man im Nörrenberg'schen Linsensystem das zweiachsige Ringsystem. Die erste Mittellinie fällt nahe mit der wenig schiefen Achse (a), die zweite Mittellinie (Verbindungslinie der innersten Ringmittelpunkte) nahe mit der Achse (c) zusammen. Der Winkel der optischen Achsen ist wenig grösser als der im Arragonit, also etwa 32° in der Luft; ausserdem ist der Achsenwinkel für Blau grösser als für Roth (Achsendispersion $v > \varrho$). Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv, d. h. die erste Mittellinie ist die Richtung der kleinsten optischen Elasticität.

Genauere Bestimmungen sind wegen der grossen Weichheit der Krystalle unmöglich. (Reusch.)

Monochloressigsaurer Strontian

$C_2H_2ClO_2Sr$

wird dargestellt durch Lösen von kohlensaurem Strontian in Monochloressigsäure und Verdunsten in gelinder Wärme. Er krystallisirt ähnlich wie das Barytsalz in sechsseitigen rhombischen Tafeln.

Dieses Salz unterscheidet sich von den andern Erdalkalisalzen der Monochloressigsäure dadurch, dass es wasserfrei krystallisirt und weit beständiger als diese ist. Es wird erst bei 250° in Glycolid und Chlorstrontium zerlegt.

Die Strontianbestimmung wurde mit 0,9565 Gr. lufttrockener Substanz ausgeführt; ich fand nach der Fällung mit Schwefelsäure und Glühen des ausgewaschenen Niederschlags 0,636 Gr. schwefelsauren Strontian, entsprechend 0,303 Gr. Strontium = 31,6 %. Für das reine Salz berechnen sich 31,9 %.

Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen unlöslich in Weingeist.

Monochloressigsaure Magnesia

$$2\ C_2H_2ClO_2Mg + 3\ H_2O$$

wird dargestellt durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Monochloressigsäure und Eindampfen der Flüssigkeit in gelinder Wärme, wobei sich das Salz mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser in farblosen Krystallen abscheidet.

Um den Wassergehalt des Salzes zu bestimmen, wurden 1,078 Gr. lufttrockener Substanz bei 100° getrocknet und verloren dabei 0,2305 Gr. = 21,3 %; gegen die berechneten 20,3 % für $1^1/_2$ Mol. Wasser.

Bei der Magnesiabestimmung ergaben 0,707 Gr. wasserfreier Substanz nach dem Fällen mit Salmiak, Ammoniak und phosphorsaurem Natron und Glühen des Niederschlags 0,382 Gr. Pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,082 Gr. Magnesium = 11,5 %.

Reines wasserfreies Salz würde 10,9 % enthalten.

Dieses Salz zersetzt sich mit der grössten Leichtigkeit und ist ungemein löslich in Wasser.

Monochloressigsaure Salze der schweren Metalle.

Monochloressigsaures Kupferoxyd

$$C_2H_2ClO_2Cu + H_2O$$

entsteht beim Auflösen von gefälltem Kupferoxyd in Monochloressigsäure und vorsichtigem Verdunsten, da es sich schon bei mässiger Wärme zersetzt.

Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in blaugrünen Nadeln, welche leicht verwittern.

2,037 Gr. des Salzes mehrere Stunden im Luftbad auf 100^0 erhitzt, verloren 0,281 Gr. Wasser = 13,7 %.

Nach oben angegebener Formel berechnet sich der Wassergehalt auf 12,5 %. Diese Differenz lässt sich dadurch erklären, dass sich beim Erhitzen des monochloressigsauren Salzes neben Glycolid und Kupferchlorid ein wenig Glycolsäure gebildet hat, welche etwas flüchtig ist.

Zu der Kupferbestimmung wurden 1,0775 Gr. wasserfreies Salz durch Kalihydrat gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und geglüht, wobei ich 0,339 Gr. Kupferoxyd erhielt; diess entspricht 0,2706 Gr. Kupfer oder 25,1 %.

Für reines wasserfreies Salz sind 25,3 % Kupfergehalt berechnet.

Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich rasch in der Wärme.

Monochloressigsaures Zinkoxyd

$$2\,C_2H_2ClO_2Zn + H_2O$$

bildet sich beim Auflösen von Zinkoxyd in Monochloressigsäure und Verdunsten bei sehr gelinder Wärme in farblosen Krystallen, welche ½ Mol. Wasser enthalten.

Zu dieser Bestimmung wurden 1,126 Gr. des Salzes bei 100^0 getrocknet; der Verlust betrug 0,069 Gr. = 6,1 %.

Der Formel zufolge entspricht ½ Mol. Wasser 6,6 %.

Behufs der Zinkbestimmung wurden 1,057 Gr. wasserfreien Salzes gelöst und in der Siedhitze durch kohlensaures Natron gefällt. Der ausgewaschene und geglühte

Niederschlag betrug 0,347 Gr. Zinkoxyd, enthaltend 0,278 Gr. Zink = 26,3 %.

Reines, wasserfreies Salz enthält nach der Berechnung 25,8 %.

Das monochloressigsaure Zinkoxyd ist in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich und zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser sehr leicht in der Wärme.

Monochloressigsaures Bleioxyd
$C_2H_2ClO_2Pb$

erhält man, indem man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Monochloressigsäure mischt. Ist die Lösung concentrirt, so scheiden sich schon in der Kälte perlmutterglänzende Blättchen ab; reichlicher geschieht diess auf Zusatz von Weingeist.

Dieselben wurden im Luftbad mehrere Stunden auf 100° erhitzt, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden.

Zu der Bleibestimmung wurden 0,734 Gr. des Salzes in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt; dabei erhielt ich 0,57 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,389 Gr. Blei oder 52,9 %.

Nimmt man die Formel dieses Salzes $C_2H_2ClO_2Pb$ = 197, so berechnet sich der Bleigehalt desselben auf 52,5 %.

Um die Löslichkeit in Wasser zu bestimmen, wurden 18,523 Gr. bei 18° mit dem Bleisalz gesättigter Lösung durch Schwefelsäure gefällt und lieferten dabei 0,335 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, welches 0,4339 Gr. monochloressigsauren Bleioxyd's entspricht. 18,523 — 0,4339 = 18,0891 Gr. Wasser lösen 0,4339 Gr. Bleisalz, oder

100 Theile Wasser von 18⁰ lösen 2,39 Theile monochloressigsaures Bleioxyd.

Die Löslichkeit in kochendem Weingeist (von 90 %) ist eine noch geringere, indem 100 Theile desselben nur 0,69 Theil Salz lösen.

Monochloressigsaures Quecksilberoxyd
$C_2H_2ClO_2Hg$.

Dieses Salz erhielt ich durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in einer heissen Lösung von Monochloressigsäure. Beim Erkalten und auf Zusatz von Weingeist scheidet es sich in sehr schönen perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche, wie das Bleisalz, wasserfrei sind.

Für wasserfreies Salz, $C_2H_2ClO_2Hg = 193{,}5$ berechnet sich der Quecksilbergehalt auf 51,6 %.

Die Analyse ergab für 0,764 Gr. Substanz, durch Fällen mit Schwefelwasserstoff 0,45 Gr. Schwefelquecksilber, entsprechend 0,388 Gr. metallischen Quecksilbers = 50,7 %.

Was seine Löslichkeit in Wasser betrifft, so fand ich, dass 14,141 Gr. Wasser von 20⁰ 0,387 Gr. Quecksilbersalz lösen, oder 100 Theile Wasser 2,7 Theile Salz.

Monochloressigsaures Quecksilberoxyduloxyd.

Aus der Mutterlauge des monochloressigsauren Quecksilberoxyd's scheidet sich beim Eindampfen das Quecksilberoxyduloxydsalz in weissen, warzenförmigen Krystallmassen ab, die äusserst wenig in Wasser löslich sind.

Ihre Lösung in verdünnter Salpetersäure wird durch

Chlormetalle weiss gefällt, sie enthalten daher Quecksilberoxydul.

Bei der Analyse fand ich darin 59,2 % Quecksilber. Für reines Oxydulsalz sind 68,1 % berechnet und wird diese Differenz durch den Oxydgehalt des Salzes herbeigeführt.

Glycolid $C_2H_2O_2$.

Durch höhere Temperaturen werden alle wasserfreien monochloressigsauren Salze in Glycolid (das Anhydrid der Glycolsäure) und in Chlormetall zerlegt, z. B. monochloressigsaurer Strontian $C_2H_2ClO_2Sr$ gibt dabei

$C_2H_2O_2$	und	$SrCl$
Glycolid.		Chlorstrontium.

Am besten verwendet man dazu ein schon wasserfrei krystallisirtes Salz, da sich eben durch die zum Trocknen nothwendige höhere Temperatur bei wasserhaltig krystallisirten Salzen leicht Glycolsäure, statt Glycolid und Chlormetall bildet.

Der erste Versuch wurde mit dem wasserfrei krystallisirenden Quecksilberoxydsalz angestellt, indem ich dasselbe im Oelbad auf 130—140° erhitzte. Die Zersetzung ging vor sich, jedoch konnte das Glycolid nicht frei von Quecksilber erhalten werden, da wahrscheinlich das Oxydsalz durch Reduktion theilweise in unlösliches Quecksilberchlorür überging.

Das Natronsalz zersetzt sich ebenfalls bei 140°, nur ist die Ausbeute eine geringe, indem es sehr schwierig ist, dasselbe ohne vorherige Zersetzung vollständig wasserfrei zu bekommen.

Bei dem monochloressigsauren Zinkoxyd findet die Bildung von Glycolid und Chlorzink bei 180—190° statt.

Die Produkte dieser Versuche wurden mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser vollständig chlorfrei war.

Den Rückstand verwandelte ich durch Auflösen in Ammoniak in Glycolamid.

Am geeignetsten zur Darstellung von Glycolid fand ich entschieden das Strontiansalz, das aber erst bei etwa 250° zerlegt wird.

Durch seine Eigenschaft, dass es wasserfrei krystallisirt und dadurch beim Erhitzen die Bildung von Glycolsäure unmöglich macht, und auch, weil das Produkt leicht von dem beigemengten Chlorstrontium durch Auswaschen befreit werden kann, eignet es sich vorzugsweise zur Darstellung dieses Anhydrid's.

Das Glycolid ist ein gelblich weisses, amorphes Pulver, das durch Kochen mit Wasser langsam, beim Kochen mit Kalihydrat oder Kalkmilch aber rasch, unter Aufnahme von Wasser in Glycolsäure übergeht.

Glycolamid $\begin{cases} CH_2OH \\ CO \, . \, NH_2 \end{cases}$

oder $C_2H_5NO_2$

isomer mit Glycocoll entsteht durch direkte Verbindung des Glycolid's mit Ammoniak [1]). Nebenbei bildet sich etwas glycolsaures Ammoniak, was durch die Entwicklung von Ammoniak auf Zusatz von Kalkhydrat leicht zu erkennen ist.

1) Strecker's Lehrb. der org. Chemie p. 642.

Das Glycolamid krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in strahlenförmig gestellten glänzenden Krystallnadeln.

Vollkommen lufttrockenes Glycolamid wurde in einem Liebig'schen Trockenapparat mehrere Stunden mit getrocknetem Chlorwasserstoffgas behandelt.

Die Substanz nahm dabei, nachdem das überschüssige Chlorwasserstoffgas durch trockene Luft verdrängt worden war, um 16,4 % zu, entsprechend einem $^1/_2$ Mol. Salzsäure.

Die Verbindung 2 $C_2H_5NO_2$ + HCl ist analog der bekannten Verbindung von Acetamid mit Salzsäure 2 C_2H_5NO + HCl.

Beim Erhitzen im Salzsäurestrom auf 140—150° trat kein Wasser aus und entstand dabei kein Glycolimid C_2H_3NO, sondern Glycolid und Salmiak, sowie auch eine gewisse Menge von Glycolsäure.

Beim Behandeln der Masse mit Weingeist blieb das Glycolid zurück.

Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung wurde die Substanz mit Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Kalkmich und Kochen das Ammoniak vertrieben.

Das Filtrat wurde zur Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure behandelt, erhitzt und nach Abscheidung des kohlensauren Kalks eingedampft, wobei glycolsaurer Kalk in sternförmig gruppirten glänzenden Nadeln auskrystallisirte.

Die neutralen Amide vereinigen sich, wie Strecker[1])

---

1) Zeitschr. Chem. 1868. S. 650.

zeigte, mit den Aldehyden unter Austritt von Wasser zu eigenthümlichen Verbindungen.

Ich erhitzte desshalb 2 Mol. Glycolamid mit 1 Mol. Bittermandelöl, dem Aldehyd der Benzoësäure, in einem Gefäss, welches das Zurückfliessen des destillirenden Bittermandelöls gestattet, auf 180—200°.

Dabei erhielt ich eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Substanz, welche eine chemische Verbindung von Glycolamid mit Bittermandelöl ist. Ich habe sie nicht analysirt, sie ist aber ohne Zweifel nach der Formel:

$$C_6H_5 . CH . (NH . C_2H_3O_2)_2$$

zusammengesetzt.

Bei der Vereinigung der beiden Körper trat Wasser aus und beim Erhitzen der Verbindung mit Salzsäure wurde Bittermandelöl frei.